

2002年10月8日

PCT/JP 03/12850

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.10.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年10月 8日

出願番号
Application Number: 特願2002-295284
[ST. 10/C]: [JP 2002-295284]

出願人
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

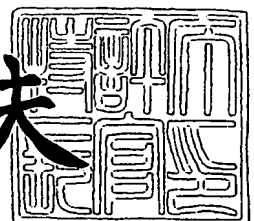
RECEIVED	
12 DEC 2003	
WIPO	PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0803

【提出日】 平成14年10月 8日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08G 73/06

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 坂口 佳充

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 北村 幸太

【発明者】

 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目 1 番 1 号 東洋紡績株式会社
 総合研究所内

 【氏名】 永原 重徳

【特許出願人】

 【識別番号】 000003160

 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

 【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 000619

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

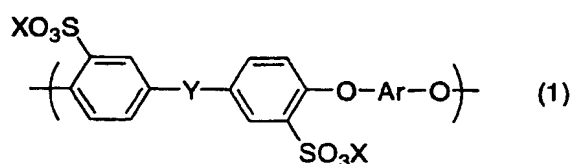
【書類名】 明細書

【発明の名称】 スルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物、およびそれを含有する組成物、およびそれらの製造方法

【特許請求の範囲】

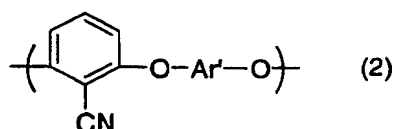
【請求項 1】 一般式 (1) とともに一般式 (2) で示される構成成分を含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物。

【化 1】



ただし、Ar は 2 価の芳香族基、Y はスルホン基またはケトン基、X は H または 1 価のカチオン種を示す。

【化 2】

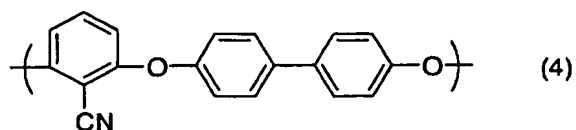
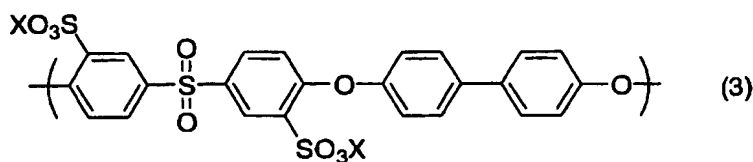


ただし、Ar' は 2 価の芳香族基を示す。

【請求項 2】 スルホン酸基含有量が、0.3 ~ 3.5 meq/g の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載のポリアリーレンエーテル系化合物。

【請求項 3】 一般式 (3) とともに一般式 (4) で示される構成成分を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポリアリーレンエーテル系化合物。

【化3】



ただし、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【請求項4】 請求項1乃至3に記載のポリアリーレンエーテル系化合物を50～100質量%含むことを特徴とする組成物。

【請求項5】 請求項1乃至4に記載の化合物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

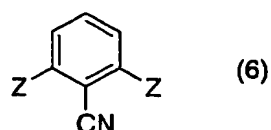
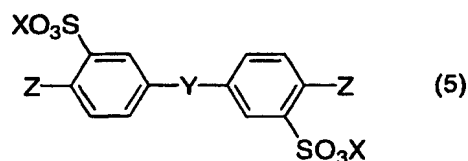
【請求項6】 請求項5に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。

【請求項7】 請求項6に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。

【請求項8】 請求項1乃至3に記載の化合物を含有することを特徴とする接着剤。

【請求項9】 一般式(5)とともに一般式(6)で表される化合物とビスフェノール系化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することを特徴とする請求項1乃至3に記載のポリアリーレンエーテル系化合物の製造方法。

【化 4】



ただし、Yはスルホン基またはケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素またはフッ素を示す。

【請求項10】 請求項1乃至3に記載の化合物と、溶剤とを含有する溶液を、キャスト厚が10～1000 μm の範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項5に記載のイオン伝導膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質膜として有用なスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル系化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を上げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、ナフィオン膜を100℃を越える条件で運転しようとする、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待される

メタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水素を燃料として80℃付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるものが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】

このような欠点を克服するため、非フッ素系芳香族環含有ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。ポリマー骨格としては、耐熱性や化学的安定性を考慮すると、芳香族ポリアリーレンエーテルケトン類や芳香族ポリアリーレンエーテルスルホン類などの、芳香族ポリアリーレンエーテル化合物を有望な構造としてとらえることができ、ポリアリールエーテルスルホンをスルホン化したもの（例えば、非特許文献1参照。）、ポリエーテルエーテルケトンをスルホン化したもの（例えば、特許文献1参照。）、スルホン化ポリステレン等が報告されている。しかしながら、これらポリマーのスルホン化反応により芳香環上に導入されたスルホン酸基は一般に熱により脱離しやすい傾向にあり、これを改善する方法として電子吸引性芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーを用いて重合することで、熱的に安定性の高いスルホン化ポリアリールエーテルスルホン系化合物が報告されている（例えば、特許文献2参照。）。この場合、モノマーの反応性が低いために、ポリマーを得るのに長時間の重合を必要とする問題が生じている（例えば、非特許文献2参照。）。

【0004】

【特許文献1】

特開平6-93114号公報（第15-17頁）

【特許文献2】

米国特許出願公開第2002/0091225号明細書（第1-2頁）

【非特許文献1】

ジャーナル・オブ・メンブラン・サイエンス (Journal of Membrane Science)、(オランダ) 1993年、83巻、P. 211-220

【非特許文献2】

エーシーエス・ポリマー・プレプリント (ACS Polymer Preprints)、(米国)、2000年、41(2)巻、P. 1388-1389

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、重合性が良好であるとともに高分子電解質膜として有用なスルホン酸基を導入したポリアリーレンエーテル系化合物により、耐熱性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、芳香環上にスルホン酸を導入したモノマーとともに反応性の高い特定のモノマーを併用して合成したポリアリーレンエーテル系化合物により、上記目的が達成されることを見いだすに至った。

【0007】

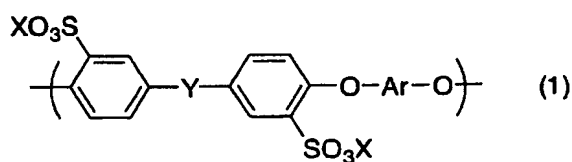
すなわち本発明は、下記(1)～(11)により達成される。

【0008】

(1) 一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むことを特徴とするポリアリーレンエーテル系化合物。

【0009】

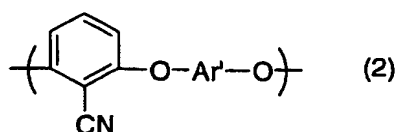
【化5】



ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0010】

【化6】



ただし、Ar' は2価の芳香族基を示す。

【0011】

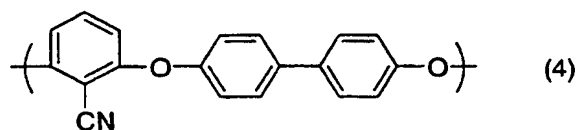
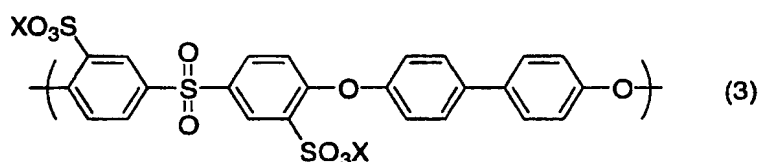
(2) スルホン酸基含有量が、0.3～3.5 meq/g の範囲にあることを特徴とする第1の発明に記載のポリアリーレンエーテル系化合物。

【0012】

(3) 一般式(3)とともに一般式(4)で示される構成成分を含むことを特徴とする第1または第2の発明に記載のポリアリーレンエーテル系化合物。

【0013】

【化7】



ただし、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0014】

(4) 第1の発明乃至第3の発明に記載のポリアリーレンエーテル系化合物を50～100質量%含むことを特徴とする組成物。

【0015】

(5) 第1の発明乃至第4の発明に記載の化合物を含有することを特徴とするイオン伝導膜。

【0016】

(6) 第5の発明に記載のイオン伝導膜と電極とを含有することを特徴とする複合体。

【0017】

(7) 第6の発明に記載の複合体を含有することを特徴とする燃料電池。

【0018】

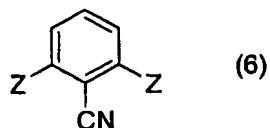
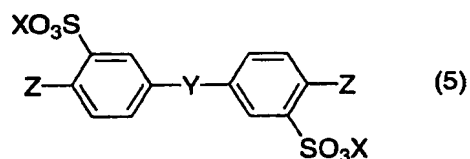
(8) 第1の発明乃至第3の発明に記載の化合物を含有することを特徴とする接着剤。

【0019】

(9) 一般式(5)とともに一般式(6)で表される化合物とビスフェノール系化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することを特徴とする第1の発明乃至第3の発明に記載のポリアリーレンエーテル系化合物の製造方法。

【0020】

【化8】



ただし、Yはスルホン基またはケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素またはフッ素を示す。

【0021】

(10) 第1の発明乃至第3の発明に記載の化合物と、溶剤とを含有する溶液を、キャスト厚が10～1000 μmの範囲となるようにキャストする工程と、キャストした溶液を乾燥させる工程とを含むことを特徴とする請求項5に記載のイオン伝導膜の製造方法。

【0022】

【発明の実施の形態】

以下本発明について詳細に説明する。

【0023】

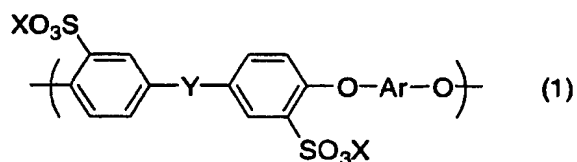
本発明は、芳香環上にスルホン酸を導入したポリアリーレンエーテル系化合物により、耐熱性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を提供するものである。すなわち、電子吸引性の芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーとして、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体を用いてポリアリーレンエーテルを合成することにより、高温でもスルホン酸基が脱離しにくいポリマーを提供することができるとともに、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体とともに2, 6-ジクロロベンゾニトリルを併用していることにより、重合性の低い3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体を使用しても短時間で高重合度のポリアリーレンエーテル化合物が得られる特徴も有している。

【0024】

すなわち、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、下記一般式(1)とともに一般式(2)で示される構成成分を含むことを特徴とする。

【0025】

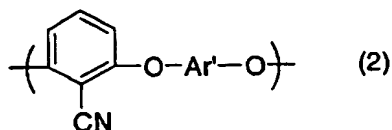
【化9】



ただし、Arは2価の芳香族基、Yはスルホン基またはケトン基、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0026】

【化10】



ただし、Ar' は2価の芳香族基を示す。

【0027】

また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物においては上記一般式(1)および一般式(2)で示される以外の構造単位が含まれていてもかまわない。このとき、上記一般式(2)または一般式(3)で示される以外の構造単位は本発明のスルホン酸を導入したポリアリーレンエーテルの50重量%以下であることが好ましい。

【0028】

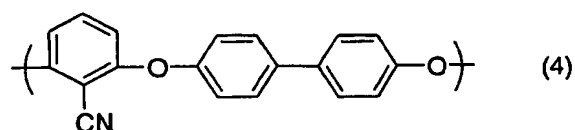
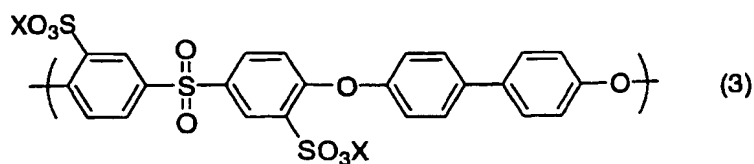
本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、スルホン酸基含有量が0.3～3.5 meq/gの範囲にあることが好ましい。0.3 meq/gよりも少ない場合には、イオン伝導膜として使用したときに十分なイオン伝導性を示さない傾向があり、3.5 meq/gよりも大きい場合にはイオン伝導膜を高温高湿条件においた場合に膜膨潤が大きくなりすぎて使用に適さなくなる傾向がある。

【0029】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物としては、下記一般式(3)とともに一般式(4)で示される構成成分を含むものが特に好ましい。ビフェニレン構造を有していることにより高温高湿条件での寸法安定性に優れるとともに、フィルムの強靱性も高いものとなる。

【0030】

【化 1 1】



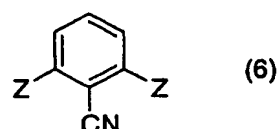
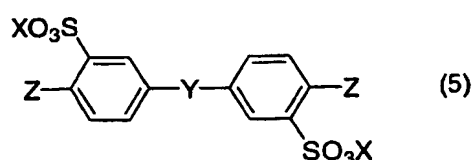
ただし、XはHまたは1価のカチオン種を示す。

【0031】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、下記一般式（5）および一般式（6）で表される化合物をモノマーとして含む芳香族求核置換反応により重合することができる。一般式（5）で表される化合物の具体例としては、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルケトン、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、およびそれらのスルホン酸基が1価カチオン種との塩になったものが挙げられる。1価カチオン種としては、ナトリウム、カリウムや他の金属種や各種アミン類等でも良く、これらに制限される訳ではない。一般式（6）で表される化合物としては、2, 6-ジクロロベンゾニトリル、2, 6-ジフルオロベンゾニトリルを挙げることができる。

【0032】

【化 1 2】



ただし、Yはスルホン基またはケトン基、Xは1価のカチオン種、Zは塩素またはフッ素を示す。

【0033】

上述の芳香族求核置換反応において、上記一般式(5)、(6)で表される化合物とともに各種活性化ジフルオロ芳香族化合物やジクロロ芳香族化合物をモノマーとして併用することもできる。これらの化合物例としては、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4,4'-ジフルオロベンゾフェノン、4,4'-ジクロロベンゾフェノン等が挙げられるがこれらに制限されることなく、芳香族求核置換反応に活性のある他の芳香族ジハロゲン化合物、芳香族ジニトロ化合物、芳香族ジシアノ化合物なども使用することができる。

【0034】

また、上述の一般式(1)で表される構成成分中のArおよび上述の一般式(2)で表される構成成分中のAr'は、一般には芳香族求核置換重合において上述の一般式(5)、(6)で表される化合物とともに使用される芳香族ジオール成分モノマーより導入される構造である。このような芳香族ジオールモノマーの例としては、4,4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,5-ジメチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ハイドロキノン、レゾルシン等があげられるが、この他にも芳香族求核置換反応によるポリアリーレンエーテル系化合物の重合に用いることができる各種芳香族ジオールを使用することもできる。これら芳香

族ジオールは、単独で使うことができるが、複数の芳香族ジオールを併用することも可能である。

【0035】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物を芳香族求核置換反応により重合する場合、上記一般式(5)および一般式(6)で表せる化合物を含む活性化ジフルオロ芳香族化合物及び／またはジクロロ芳香族化合物と芳香族ジオール類を塩基性化合物の存在下で反応させることで重合体を得ることができる。重合は、0～350℃の温度範囲で行うことができるが、50～250℃の温度であることが好ましい。0℃より低い場合には、十分に反応が進まない傾向にあり、350℃より高い場合には、ポリマーの分解も起こり始める傾向がある。反応は、無溶媒下で行うこともできるが、溶媒中で行うことが好ましい。使用できる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホン、スルホランなどを挙げることができるが、これらに限定されることはなく、芳香族求核置換反応において安定な溶媒として使用できるものであればよい。これらの有機溶媒は、単独でも2種以上の混合物として使用されても良い。塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等があげられるが、芳香族ジオール類を活性なフェノキシド構造にしうるものであれば、これらに限定されず使用することができる。芳香族求核置換反応においては、副生物として水が生成する場合がある。この際は、重合溶媒とは関係なく、トルエンなどを反応系に共存させて共沸物として水を系外に除去することもできる。水を系外に除去する方法としては、モレキュラーシーブなどの吸水材を使用することもできる。芳香族求核置換反応を溶媒中で行う場合、得られるポリマー濃度として5～50重量%となるようにモノマーを仕込むことが好ましい。5重量%よりも少ない場合は、重合度が上がりにくい傾向がある。一方、50重量%よりも多い場合には、反応系の粘性が高くなりすぎ、反応物の後処理が困難になる傾向がある。重合反応終了後は、反応溶液より蒸発によって溶媒を除去し、必要に応じて残留物を洗浄することによって、所望のポリマーが得られる。また、反応溶液を、ポリマーの溶

解度が低い溶媒中に加えることによって、ポリマーを固体として沈殿させ、沈殿物の濾取によりポリマーを得ることもできる。

【0036】

また、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、後で述べる方法により測定したポリマー対数粘度が0.1以上であることが好ましい。対数粘度が0.1よりも小さいと、イオン伝導膜として成形したときに、膜が脆くなりやすくなる。還元比粘度は、0.3以上であることがさらに好ましい。一方、還元比粘度が5を超えると、ポリマーの溶解が困難になるなど、加工性での問題が出てくるので好ましくない。なお、対数粘度を測定する溶媒としては、一般にN-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミドなどの極性有機溶媒を使用することができるが、これらに溶解性が低い場合には濃硫酸を用いて測定することもできる。

【0037】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、単体として使用することができるが、他のポリマーとの組み合わせによる樹脂組成物として使用することもできる。これらのポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル類、ナイロン6、ナイロン6,6、ナイロン6,10、ナイロン12などのポリアミド類、ポリメチルメタクリレート、ポリメタクリル酸エステル類、ポリメチルアクリレート、ポリアクリル酸エステル類などのアクリレート系樹脂、ポリアクリル酸系樹脂、ポリメタクリル酸系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンやジエン系ポリマーを含む各種ポリオレフィン、ポリウレタン系樹脂、酢酸セルロース、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂、ポリアリレート、アラミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンズオキサゾール、ポリベンズチアゾールなどの芳香族系ポリマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ノボラック樹脂、ベンゾオキサジン樹脂などの熱硬化性樹脂等、特に制限はない。ポリベンズイミダゾールやポリビニルピリ

ジンなどの塩基性ポリマーとの樹脂組成物は、ポリマー寸法性の向上のために好ましい組み合わせと言える、これらの塩基性ポリマー中に、さらにスルホン酸基を導入しておく、組成物の加工性がより好ましいものとなる。これら樹脂組成物として使用する場合には、本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物は、樹脂組成物全体の50質量%以上100質量%未満含まれていることが好ましい。より好ましくは70質量%以上100質量%未満である。本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物の含有量が樹脂組成物全体の50重量%未満の場合には、この樹脂組成物を含むイオン伝導膜のスルホン酸基濃度が低くなり良好なイオン伝導性が得られない傾向にあり、また、スルホン酸基を含有するユニットが非連続相となり伝導するイオンの移動度が低下する傾向にある。なお、本発明の組成物は、必要に応じて、例えば酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、粘着付与剤、可塑剤、架橋剤、粘度調整剤、静電気防止剤、抗菌剤、消泡剤、分散剤、重合禁止剤、などの各種添加剤を含んでいても良い。

【0038】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその樹脂組成物は、押し出し、紡糸、圧延またはキャストなど任意の方法で繊維やフィルムなどの成形体とすることができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。この溶媒としては、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、メタノール、エタノール等のアルコール類から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。溶液中の化合物濃度は0.1～50重量%の範囲であることが好ましい。溶液中の化合物濃度が0.1重量%未満であると良好な成形物を得るのが困難となる傾向にあり、50重量%を超えると加工性が悪化する傾向にある。溶液から成形体を得る方法は従来から公知の方法を用いて行うことができる。たとえば、加熱、減圧乾燥、化合物を溶解する溶媒と混和することができる化合物非溶媒への浸漬等によって、溶媒を除去し成形体を得ることができる。溶媒が、有機溶媒の場合には、加熱又は減圧乾燥によって溶媒を留去させることが好ましい。この際、

必要に応じて他の化合物と複合された形で繊維状、フィルム状、ペレット状、プレート状、ロッド状、パイプ状、ボール状、ブロック状などの様々な形状に成形することもできる。溶解挙動が類似する化合物と組み合わせた場合には、良好な成形ができる点で好ましい。このようにして得られた成形体中のスルホン酸基はカチオン種との塩の形のものを含んでいても良いが、必要に応じて酸処理することによりフリーのスルホン酸基に変換することもできる。

【0039】

本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその樹脂組成物からイオン伝導膜を作製することもできる。イオン伝導膜を成形する手法として最も好ましいのは、溶液からのキャストであり、キャストした溶液から上記のように溶媒を除去してイオン伝導膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥によることがイオン伝導膜の均一性からは好ましい。また、化合物や溶媒の分解や変質を避けるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することもできる。また、溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましい。より好ましくは $50 \sim 500 \mu\text{m}$ である。溶液の厚みが $10 \mu\text{m}$ よりも薄いとイオン伝導膜としての形態を保てなくなる傾向にあり、 $1000 \mu\text{m}$ よりも厚いと不均一な高分子電解質膜ができやすくなる傾向にある。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーター、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空气中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどして化合物の凝固速度を調整することができる。本発明のイオン伝導膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からはできるだけ薄いことが好ましい。具体的には $5 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 50 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$

であることが最も好ましい。イオン伝導膜の厚みが $5\ \mu\text{m}$ より薄いとイオン伝導膜の取扱が困難となり燃料電池を作製した場合に短絡等が起こる傾向にあり、 $200\ \mu\text{m}$ よりも厚いとイオン伝導膜の電気抵抗値が高くなり燃料電池の発電性能が低下する傾向にある。イオン伝導膜として使用する場合、膜中のスルホン酸基は金属塩になっているものを含んでいても良いが、適当な酸処理によりフリーのスルホン酸に変換することもできる。この場合、硫酸、塩酸、等の水溶液中に加熱下あるいは加熱せずに得られた膜を浸漬処理することで行うことも効果的である。また、イオン伝導膜のイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 以上であることが好ましい。イオン伝導率が $1.0 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 以上である場合には、そのイオン伝導膜を用いた燃料電池において良好な出力が得られる傾向にあり、 $1.0 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ 未満である場合には燃料電池の出力低下が起こる傾向にある。

【0040】

また、上述した本発明のイオン伝導膜またはフィルム等を電極に設置することによって、本発明のイオン伝導膜またはフィルム等と電極との接合体を得ることができる。この接合体の作製方法としては、従来から公知の方法を用いて行うことができ、例えば、電極表面に接着剤を塗布しイオン伝導膜と電極とを接着する方法またはイオン伝導膜と電極とを加熱加圧する方法等がある。この中でも本発明のスルホン酸基含有ポリアリーレンエーテル系化合物およびその樹脂組成物を主成分とした接着剤を電極表面に塗布して接着する方法が好ましい。イオン伝導膜と電極との接着性が向上し、また、イオン伝導膜のイオン伝導性を損なうことが少なくなると考えられるためである。

【0041】

上述したイオン伝導膜またはフィルム等と電極との接合体を用いて、燃料電池を作製することもできる。本発明のイオン伝導膜またはフィルム等は、耐熱性、加工性、イオン伝導性に優れているため、高温での運転にも耐えることができ、作製が容易で、良好な出力を有する燃料電池を提供することができる。

【0042】

[実施例]

以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

溶液粘度：ポリマー粉末を0.5 g/dlの濃度でN-メチルピロリドンに溶解し、30℃の恒温槽中でウベローデ型粘度計を用いて粘度測定を行い、対数粘度 $\ln[t_a/t_b]/c$ で評価した（ t_a は試料溶液の落下秒数、 t_b は溶媒のみの落下秒数、 c はポリマー濃度）。

TGA：島津製作所製熱重量測定計（TGA-50）を用い、アルゴン雰囲気中、昇温速度10℃/minで測定を行った（途中、150℃で30分保持して水分を十分除去する）。

イオン伝導性測定：自作測定用プローブ（テトラフルオロエチレン製）上で短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2 mm）を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒湿オープン（株式会社ナガノ科学機械製作所、LH-20-01）中に試料を保持し、白金線間のインピーダンスをSOLARTRON社1250 FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離とC-Cプロットから見積もられる抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率 $[S/cm] = 1 / \text{膜幅} [cm] \times \text{膜厚} [cm] \times \text{抵抗極間勾配} [\Omega/cm]$

【0043】

実施例1

3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン2ナトリウム塩（略号：S-DCDP S）5.2335g(0.01065mole)、2, 6-ジシアノベンゾニトリル（略号：DCBN）2.3323g(0.013559mole)、4, 4'-ビフェノール4.5086g(0.02421mole)、炭酸カルシウム3.8484g(0.02784mole)を100ml四つ口フラスコに計り取り、窒素を流した。35mlのNMPを入れて、150℃で一時間攪拌した後、反応温度を195-200℃に上昇させて系の粘性が十分上がるのを目安に反応を続けた（約5時間）。放冷の後、沈降しているモレキュラーシーブを除いて水中にストランド状に沈殿させた。得られたポリマーは、沸騰水中で

1 時間洗浄した後、乾燥した。ポリマーの対数粘度は 1.24 を示した。
 ポリマー 1 g を $\text{NMP } 5\text{ ml}$ に溶解し、ホットプレート上ガラス板に約 $200\text{ }\mu\text{m}$ 厚にキャストし、フィルム状になるまで NMP を留去した後、水中に一晩以上浸漬した。得られたフィルムは、希硫酸（濃硫酸 6 ml 、水 300 ml ）中で 1 時間沸騰水処理して塩をはずした後、純水でさらに 1 時間煮沸することで酸成分を除去した。得られたフィルムの IR スペクトルを図 1 に示す。本フィルムのイオン伝導性を測定したところ、 0.17 S/cm の値を示した。本フィルムの熱重量測定による 3 % 重量減少温度（ 200°C での試料重量を基準にして測定）は 389°C であった。

【0044】

実施例 2

実施例 1 において S-DCDPS と DCBN の比率を変えてポリマーを合成し、同様の評価を行った。結果を表 1 に示す。また、 $\text{S-DCDPS}:\text{DCBN}=38:62$ （モル比）から得られたポリマーフィルムの IR スペクトルと TGA チャートを図 2, 3 に示す。

【0045】

【表 1】

モノマー比（モル比）		反応時間 (h r)	対数粘度 (d l / g)	導電率 (S / c m)	3 % 減量温度 ($^\circ\text{C}$)
S-DCDPS	DCBN				
22	78	3	1.37	0.03	379
33	67	7	1.12	0.08	389
38	62	5	0.77	0.14	380
60	40	6	0.99	0.27	382

【0046】

比較例 1

実施例 1 において DCBN を用いずにポリマーを合成したところ、得られたポリマーは水溶性となり、イオン伝導膜としての評価をすることは出来なかった。

【0047】

比較例 2

実施例 1 において S-DCDPS を用いずにポリマーを合成したところ、反応

時間 2. 5 時間で対数粘度 2. 7 6 のポリマーが得られた。フィルムのイオン伝導性は測定限界以下だった。

【 0 0 4 8 】

比較例 3

実施例 1 において DCBN の代わりに 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン 3.8934g(0.013559mole)を用いて重合したところ、対数粘度 0. 7 0 のポリマーを得るのに、1 6 時間を要した。

【 0 0 4 9 】

【発明の効果】

本発明のスルホン酸基含有芳香族ポリアリーレンエーテル系化合物により、イオン伝導性だけでなく耐熱性、加工性に優れた、燃料電池などの高分子電解質として際立った性能を示す材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

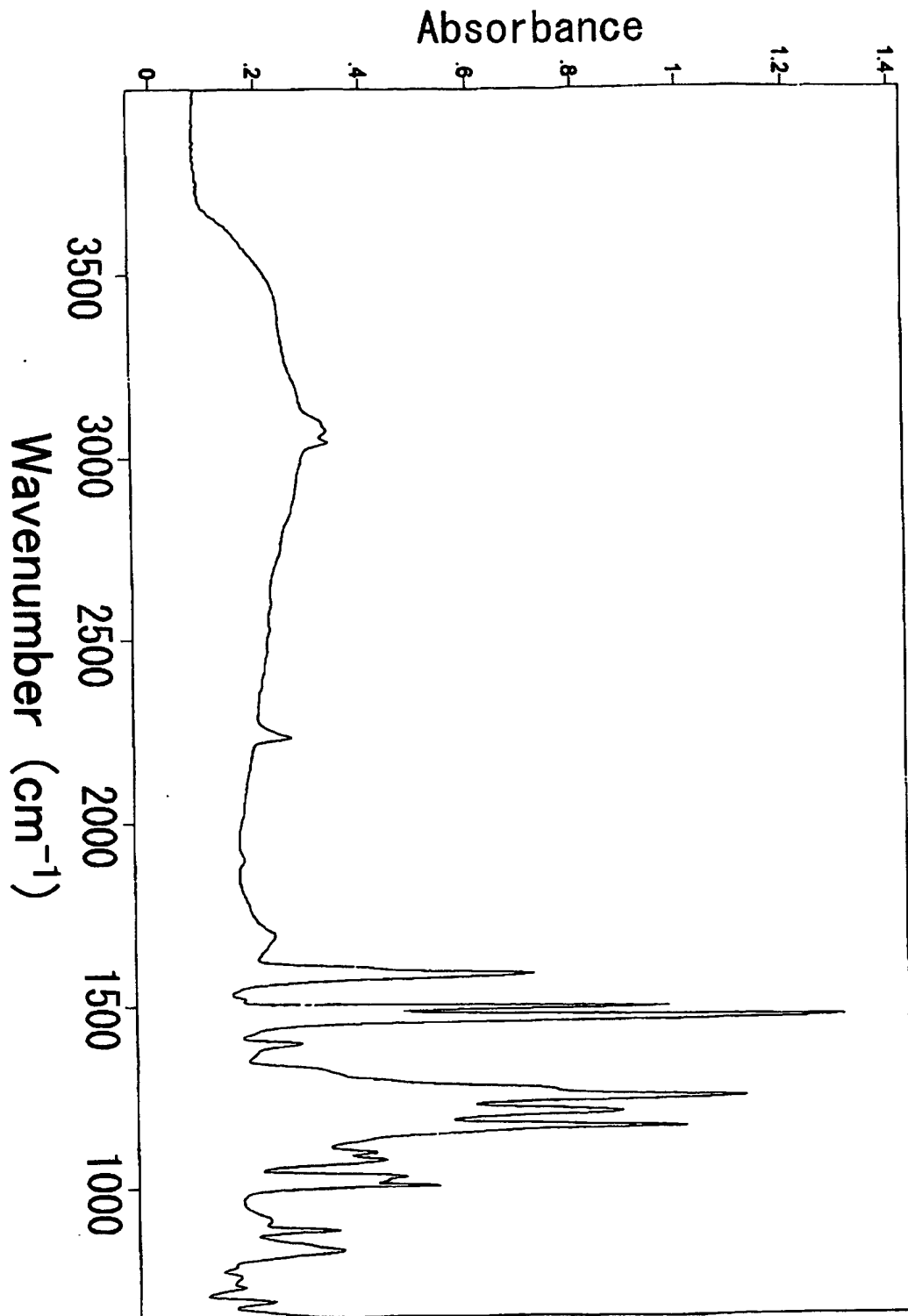
【図 1】 S-DCDPS : DCBN = 4 4 : 5 6 で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルの IR スペクトル。

【図 2】 S-DCDPS : DCBN = 3 8 : 6 2 で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルの IR スペクトル。

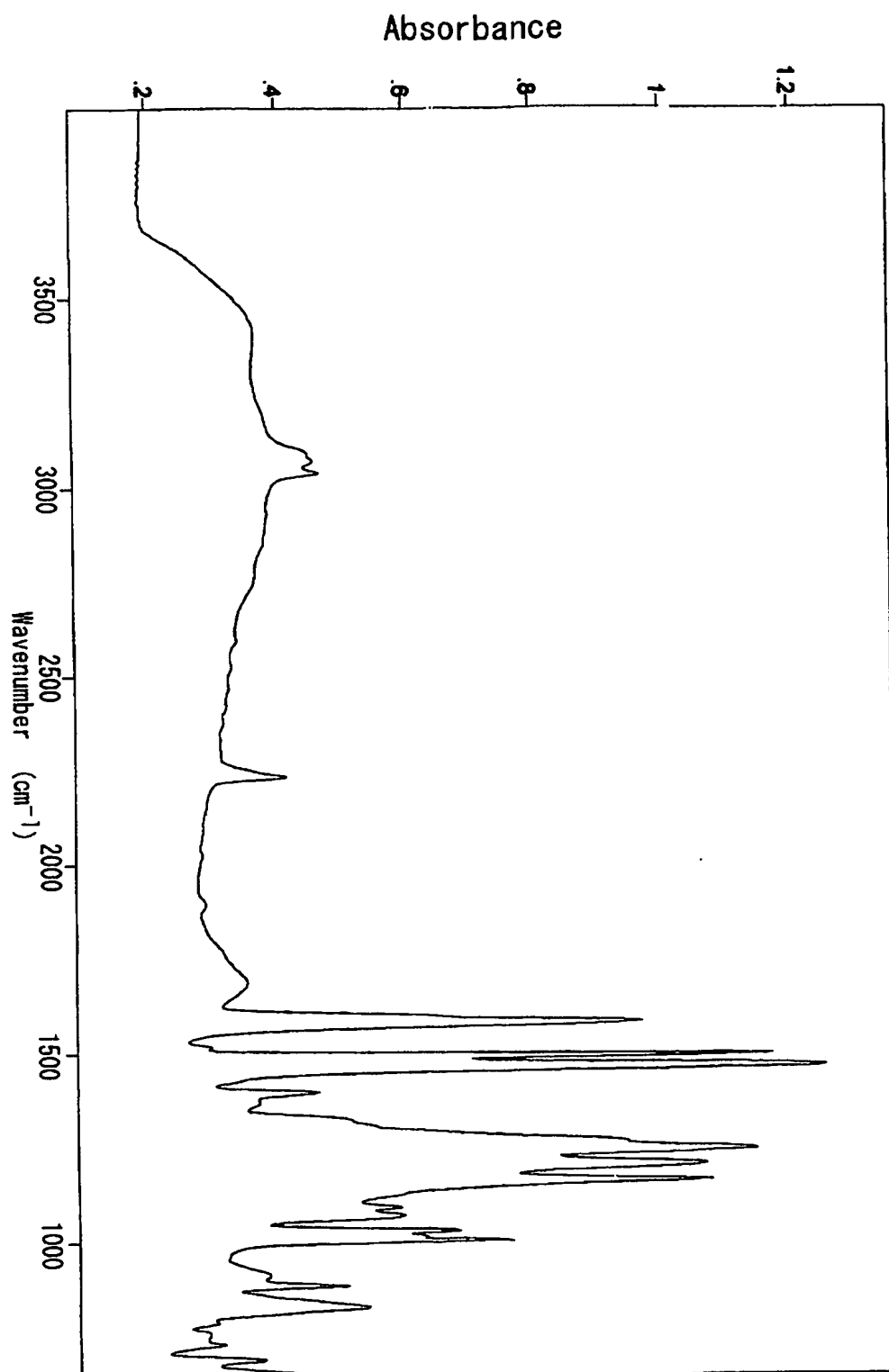
【図 3】 S-DCDPS : DCBN = 3 8 : 6 2 で得られたスルホン化ポリアリーレンエーテルの TGA チャート。

【書類名】 図面

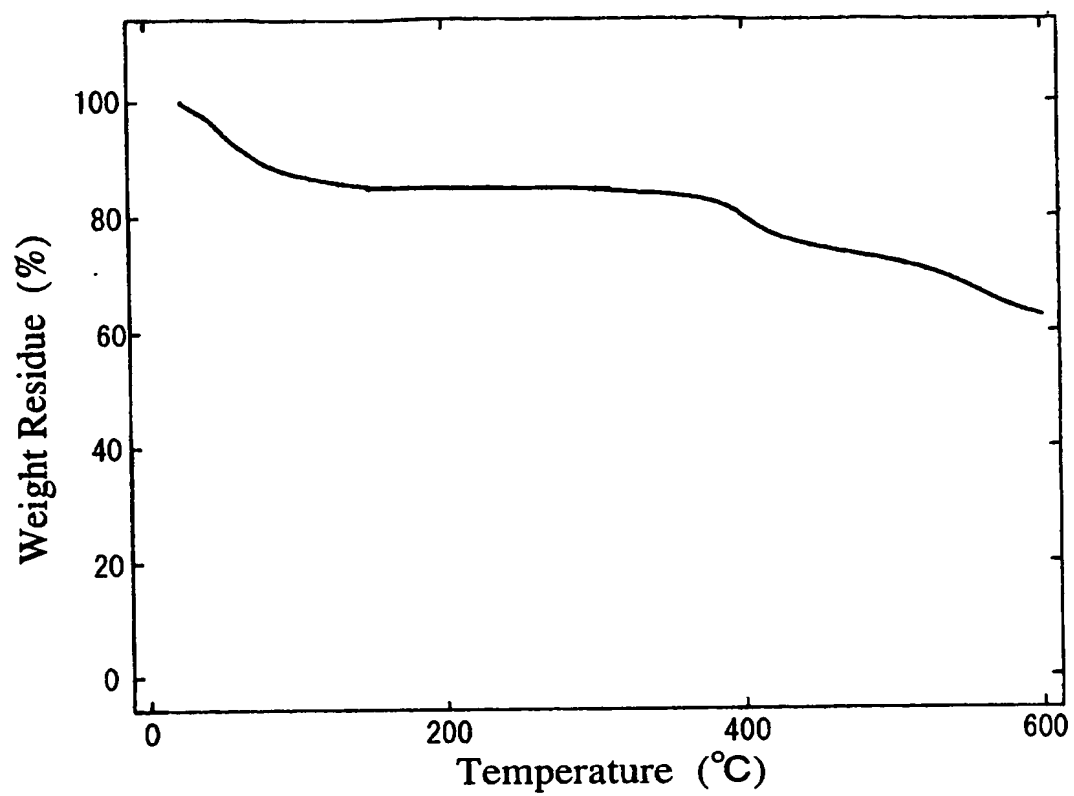
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 耐熱性、加工性、イオン伝導性にすぐれた、特にイオン伝導膜として有用な高分子材料を得ることにある。

【解決手段】 高分子電解質膜として有用なスルホン酸基を導入したポリアリーレンエーテル系化合物、すなわち、電子吸引性の芳香環上にスルホン酸基を導入したモノマーとして、3, 3'-ジスルホ-4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン誘導体を用いてポリアリーレンエーテルを合成することにより、高温でもスルホン酸基が脱離しにくいポリマーを提供するものである。

特願 2002-295284

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社